

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10077406 A**

(43) Date of publication of application: **24.03.98**

(51) Int. Cl

C08L 79/08
C08K 3/36
C08K 9/02
H05F 1/00
H05F 1/02

(21) Application number: **09203239**

(22) Date of filing: **29.07.97**

(30) Priority: **29.07.96 US 96 681584**

(71) Applicant: **E I DU PONT DE NEMOURS & CO**

(72) Inventor: **PARISH DARRELL JOE**

(54) ANTISTATIC AROMATIC POLYIMIDE FILM

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an antistatic aromatic polyimide film which has improved antistatic properties and can retain these properties even after high-temperature treatment by entrapping conductive antimony-oxide-coated silica particles in a matrix made of a polyimide polymer.

SOLUTION: This film is one made from an aromatic

polyimide in which 14-50wt.%, based on the polyimide, conductive silica particles coated with an antimony-containing tin oxide and having an antimony content of 1-20wt.% based on the tin oxide and a surface resistivity of 10^4 to $10^{12} \Omega/\text{cm}^2$. It has excellent antistatic properties and can still retain its improved antistatic properties as well as good heat resistance and mechanical properties even after it is heat-treated at 400°C or higher.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-77406

(43)公開日 平成10年(1998) 3月24日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 79/08			C 0 8 L 79/08	B
C 0 8 K 3/36			C 0 8 K 3/36	
	9/02		9/02	
H 0 5 F 1/00			H 0 5 F 1/00	K
	1/02		1/02	K
審査請求 有 請求項の数14 O L (全 8 頁)				

(21)出願番号	特願平9-203239	(71)出願人	390023674 イー・アイ・デュボン・ドウ・ヌムール・ アンド・カンパニー E. I. DU PONT DE NEMO URS AND COMPANY アメリカ合衆国、デラウェア州、ウィルミ ントン、マーケット・ストリート 1007
(22)出願日	平成9年(1997) 7月29日	(72)発明者	ダーレル ジョウ バリッシ アメリカ合衆国 43113 オハイオ州 サ ークルヴィル バンティアス ロード 1550
(31)優先権主張番号	0 8 / 6 8 1, 5 8 4	(74)代理人	弁理士 谷 義一 (外1名)
(32)優先日	1996年 7月29日		
(33)優先権主張国	米国 (US)		

(54)【発明の名称】 静電気防止芳香族ポリイミドフィルム

(57)【要約】

【課題】 熱処理を受けた後でも良好な耐熱性と機械的特性を維持しながら、優れた静電気防止特性を示す静電気防止芳香族ポリイミドフィルムを提供する。

【解決手段】 静電気防止芳香族ポリイミドフィルムはアンチモンを含む酸化錫の層で被覆された導電性シリカ粒子を14から50重量%含み、表面抵抗率の範囲は 10^4 から 10^{12} オーム/□である。ポリイミドフィルムは400℃またはそれ以上の温度で熱処理された後でさえ、良好な耐熱性と機械的特性を維持しながら、優れた静電気防止特性を示す。ポリイミドフィルムは良好な静電気防止特性が必要な各種の応用、例えば複写機のベルト、スペースブランケットおよびフレキシブル回路基板などへの応用が可能である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アンチモンを含む酸化錫で被覆された導電性のシリカ粒子がポリイミドの重量を基準にして14から50重量%分散されている芳香族ポリイミドフィルムであって、アンチモンが酸化錫の1から20重量%の範囲であり、表面抵抗率が 10^4 から 10^{12} オーム/□であることを特徴とする静電気防止芳香族ポリイミドフィルム。

【請求項2】 前記芳香族ポリイミドが芳香族ジアミン成分と芳香族テトラカルボン酸成分との反応によって作製されることを特徴とする請求項1に記載の静電気防止芳香族ポリイミドフィルム。

【請求項3】 前記芳香族テトラカルボン酸成分がピロメリト酸二無水物を含むことを特徴とする請求項2に記載の静電気防止芳香族ポリイミドフィルム。

【請求項4】 前記芳香族テトラカルボン酸成分がビス(3, 4-ジカルボキシフェニル) エーテル二無水物を含むことを特徴とする請求項2に記載の静電気防止芳香族ポリイミドフィルム。

【請求項5】 前記芳香族ジアミン成分が4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルを含むことを特徴とする請求項2に記載の静電気防止芳香族ポリイミドフィルム。

【請求項6】 前記被覆された導電性シリカ粒子が0.2から $10\mu\text{m}$ の範囲の平均粒径を有することを特徴とする請求項1に記載の静電気防止芳香族ポリイミドフィルム。

【請求項7】 前記アンチモンを含む酸化錫の層が5から20nm範囲の厚さを有することを特徴とする請求項1に記載の静電気防止芳香族ポリイミドフィルム。

【請求項8】 前記シリカが中空殻の形状の非晶質シリカを含むことを特徴とする請求項1に記載の静電気防止芳香族ポリイミドフィルム。

【請求項9】 前記シリカが小さな板状体の形状の非晶質シリカを含むことを特徴とする請求項1に記載の静電気防止芳香族ポリイミドフィルム。

【請求項10】 前記中空シリカ殻が微細に分割された中実コア材料を非晶質シリカで被覆し次いでコア材料を除去して形成されることを特徴とする請求項8に記載の静電気防止芳香族ポリイミドフィルム。

【請求項11】 前記中実コア材料が非晶質シリカの殻の中に包まれて残っていることを特徴とする請求項10に記載の静電気防止芳香族ポリイミドフィルム。

【請求項12】 前記中実コア材料が炭酸バリウム、炭酸ストロンチウムまたは炭酸カルシウムを含むことを特徴とする請求項10に記載の静電気防止芳香族ポリイミドフィルム。

【請求項13】 前記中実コア材料が二酸化チタン、マイカ、カオリン、タルクまたは硫酸バリウムを含むことを特徴とする請求項11に記載の静電気防止芳香族ポリイミドフィルム。

【請求項14】 前記芳香族ポリイミドがポリメリト酸二無水物と4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルとの反応によって作製され、アンチモンを含む酸化錫の層で被覆された導電性シリカ粒子を30から40重量%含み、かつ 10^8 から 10^{12} オーム/□の範囲の表面抵抗率を有することを特徴とする請求項12に記載の静電気防止芳香族ポリイミドフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、静電気防止芳香族ポリイミドフィルムに関する。特に、本発明は、ポリイミドポリマーからなるマトリックスに導電性酸化錫アンチモン被覆シリカ粒子を取り込むことによって得られ、静電気防止特性が改善される一方で良好な耐熱性および機械的特性が保たれた静電気防止芳香族ポリイミドフィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】 芳香族ポリイミドフィルム等のポリマーフィルムは、静電気が生ずる傾向が高く、フィルム表面に埃や塵を引き寄せやすい。また、静電気の蓄積によって電氣的ショックが生ずる。フィルムのすべり特性もまた減少し、ランニング特性にも悪影響を及ぼし、さらにフィルムの取り扱いにも問題が生ずる。

【0003】 これらの問題点を解決するために、静電気防止特性をポリマーフィルムに付与するためにさまざまな提案がなされてきた。例えば、カーボンブラック等の導電性材料をフィルムに添加または塗布することによって、あるいはフィルム上の静電気防止剤に取り込んだり、あるいは塗布することによってフィルムに静電気防止特性が付与されるようにした。しかし、これらの方法は顕著な問題点を持っている。まず、第1の場合、必要とされる程度の静電気防止特性を得るために一般に大量の導電性材料(例:カーボンブラック)をフィルムに加えなければならない。得られるフィルムは好ましくない黒色であり、また機械的強度が減少しているので、商品価値上妥協しなくてはならない。さらに、カーボンブラックが充填された被覆剤はスラッジを生ずる可能性があり、したがって自然界で黒色の導電性の細片により充填剤の周辺にコンタミが生ずる。

【0004】 後者の場合、従来の静電気防止剤は概して自然界では有機であり、温度を、ポリイミド酸前駆体をポリイミドに変換するのに必要な 400°C 以上にするによって容易に分解することから、所望の静電気防止特性をフィルムに与えるのは困難である。

【0005】 米国特許第4, 373, 013号および第4, 452, 830号は、電気熱感受性ペーパーの導電性層を形成するのに適し、また樹脂フィルムの静電気防止剤としても有用であるアンチモン含有酸化錫からなる層によって被覆された酸化チタン粒子を含む構造を開示している。

【0006】日本特開昭63-20342号は、酸化錫-アンチモン酸化物混合物で被覆された導電性雲母粒子を開示している。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明は上記問題点を解決し、本発明のは上記した欠点を持たず、改善された静電気防止特性を有する芳香族ポリイミドフィルムを提供することを目的とし、また該フィルムを調製するためのプロセスにおいて400℃以上の高温を必要とする場合でも、そのような改善された静電気防止特性が維持されるようにする。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明にもとづく静電気防止芳香族ポリイミドフィルムは、アンチモンを含む酸化錫で被覆された導電性のシリカ粒子がポリイミドの重量を基準にして14から50重量%分散されている芳香族ポリイミドフィルムであって、アンチモンが酸化錫の1から20重量%の範囲であり、表面抵抗率が 10^4 から 10^{12} オーム/□であることを特徴とする。

【0009】好ましくは、前記芳香族ポリイミドが芳香族ジアミン成分と芳香族テトラカルボン酸成分との反応によって作製される。ここで、芳香族テトラカルボン酸成分がピロメリト酸二無水物を含むものであってもよい。また、芳香族テトラカルボン酸成分がビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物を含むものであってもよい。さらに、芳香族ジアミン成分が4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルを含むものであってもよい。

【0010】好ましくは、被覆された導電性シリカ粒子が0.2から $10\mu\text{m}$ の範囲の平均粒径を有する。

【0011】好ましくは、アンチモンを含む酸化錫の層が5から20nm範囲の厚さを有する。

【0012】好ましくは、シリカが中空殻の形状の非晶質シリカを含む。この中空シリカ殻が微細に分割された中実コア材料を非晶質シリカで被覆し次いでコア材料を除去して形成されるものであってもよい。

【0013】好ましくは、シリカが小さな板状体の形状の非晶質シリカを含む。この中実コア材料が非晶質シリカの殻の中に包まれて残っていてもよい。また、中実コア材料が炭酸バリウム、炭酸ストロンチウムまたは炭酸カルシウムを含むものであってもよい。さらに、中実コア材料が二酸化チタン、マイカ、カオリン、タルクまたは硫酸バリウムを含むものであってもよい。

【0014】さらに、上記芳香族ポリイミドがポリメリト酸二無水物と4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルとの反応によって作製され、アンチモンを含む酸化錫の層で被覆された導電性シリカ粒子を30から40重量%含み、かつ 10^8 から 10^{12} オーム/□の範囲の表面抵抗率を有するものであってもよい。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明にもとづく静電気防止芳香族ポリイミドフィルムの実施形態例を説明する。以下の説明のなかで、単位として用いられる“オーム/□”は“ohms/square”を意味する。

【0016】本発明は、芳香族ポリイミドマトリックスポリマーと、該ポリイミドマトリックスポリマーに取り込まれ、かつ導電率 $10^4 \sim 10^5$ オーム/□のポリマー組成物を提供するのに十分な量の導電性充填材料とが含まれる、静電気防止ポリマー組成物を提供する。導電性充填材料は本質的にアンチモンを含んでいる酸化錫の導電層によって覆われたシリカ粒子である。これらの好ましい組成物は、例えば複写機プリンタのベルト、スペースブランケット、およびフレキシブル回路の制作に適したものである。それに加えて、より一層多くロードされたフィルムの相対的に高い誘電率によって、コンデンサの基質として役に立つようにする。本発明の静電気防止のポリマー組成物は、アンチモン含有酸化錫で覆われたシリカ粒子を芳香族ポリイミドマトリックスポリマーまたはブレポリマーに取り込んで、導電性ポリマー組成物を提供する。当業者は、被覆されたシリカ粒子を芳香族ポリイミドマトリックスポリマーに取り込むことが芳香族ポリイミドマトリックスポリマーの性質および静電気防止ポリマー組成物の計画的利用に依存したいくつかの方法のいずれかによって達成できることを正当に評価するであろう。一般に、導電性アンチモン含有酸化錫によって被覆されたシリカ粒子を、ポリイミドマトリックスポリマーまたはブレポリマーに取り込む。この取り込みはポリマーまたはブレポリマーを最終的に硬化させるのに先立て行われる。本発明の模範的な静電気防止ポリイミドポリマー組成物は、約14重量%から約50重量%のアンチモン含有酸化錫被覆シリカ粒子を含む。

【0017】本発明のマトリックスポリマーとして使用される芳香族ポリイミドは、芳香族ジアミン成分および芳香族テトラカルボン酸成分を用いる既知の方法によって合成することができる。例えば、芳香族ジアミン成分と芳香族テトラカルボン酸成分との重合を、好ましくは等モル量で有機極性溶媒中で行い、芳香族ポリイミド酸ポリイミドの有機極性溶媒溶液を合成し、つぎに該溶液中の芳香族ポリイミド酸をイミド化して芳香族ポリイミドを合成した。

【0018】芳香族ジアミン成分の例としては、ベンゼンジアミン、例えば1, 4-ジアミノベンゼン、1, 3-ジアミノベンゼン、および1, 2-ジアミノベンゼンと、ジフェニル(チオ)エーテルジアミン、例えば4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 2-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、

ン、および4, 4'-ジアミノジフェニルチオエーテルと、ベンゾフェノンジアミン、例えば3, 3'-ジアミノベンゾフェノンおよび4, 4'-ジアミノジフェニル-ホスフィンと、ジフェニルアルキレンジアミン、例えば3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジアミノジフェニルプロパン、および4, 4'-ジアミノジフェニル-プロパンと、ジフェニルスルフィドジアミン、例えば3, 3'-ジアミノジフェニルスルフィド、および4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィドと、ジフェニルスルホンジアミン、例えば3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、および4, 4'-ジアミノジフェニルスルホンと、ベンジジン、例えばベンジジンおよび3, 3'-ジメチルベンジジンとが挙げられる。

【0019】これらの芳香族ジアミンは単独で、あるいは組み合わせて使用することができる。本発明で使用される好ましい芳香族ジアミンは、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルである。

【0020】芳香族テトラカルボン酸成分として、芳香族テトラカルボン酸、芳香族テトラカルボン酸無水物、芳香族テトラカルボン酸塩、および芳香族テトラカルボン酸エステルを挙げることができる。芳香族テトラカルボン酸の例として、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、ピロメリット酸、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、2, 2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)チオエーテル、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)-ホスフィン、およびビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホンが挙げられる。

【0021】これらの芳香族テトラカルボン酸成分は単独で、あるいは組み合わせて使用することができる。好ましいものは、芳香族テトラカルボン酸無水物、および特に好ましくは、ピロメリット酸無水物およびビス

(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物である。

【0022】重合反応に適用可能な有機極性溶媒として、モノマー(芳香族ジアミン成分およびテトラカルボン酸成分)、該モノマー(芳香族ジアミン成分およびテトラカルボン酸成分)によって生成されたオリゴマー、または低分子量ポリアミド酸が挙げられる。そのような有機極性溶媒の例としては、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-メチル-カルプロラクタム、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルスルホルアミド、ジメチルスルホン、テトラメチレンスルホン、ジメチルテトラメチレンスルホン、エチレングリコール、およびテトラメチルウレアが挙げられる。これらの極性有機溶媒

は、ベンゼン、トルエン、ベンズニトリル、キシレン、およびジオキサン等の他の溶媒と組み合わせて使用することができる。

【0023】上記のようにして合成した有機極性溶媒溶液中の芳香族ポリアミド酸含有量は、好ましくは5ないし40重量%、より好ましくは30ないし40重量%である。芳香族ポリアミド酸は、好ましくは対数粘度(30℃で測定、濃度0.5g/100ml溶媒)が0.1以上、より好ましくは0.2以上である。

【0024】本発明で使用される静電気防止剤は、芳香族ポリイミドフィルムに静電気放散特性を付与する導電性粒子である。導電性粒子は、米国特許第5, 236, 737号に記載された通りに合成する。導電性粒子は、アンチモンの含有量が約1ないし約20重量%であるアンチモン含有酸化錫微結晶で表面被覆されたシリカ含有材からなる粒子であり、かつその寸法が μm オーダーである。この粒子の平均径は、0.2ないし10 μm 、好ましくは約1ないし4 μm である。

【0025】シリカ含有材料は、一般に SiO_4 四面体にかかわる広範囲に及ぶ共有結合形の網様構造を有するので、表面ヒドロキシル形成の可能性を提供する。好ましい材料は小板または中空シェルの形状となった非晶質シリカである。シリカ含有材料からなる小板は、材料を雲母等のフレーク上粒子に被覆することによって形成できる。中空シェルは細かく割れた固形コア材料を活性シリカによって被覆し、つぎに必要な以上にシリカ被膜を損なうことなくコア材料を取り除くことによって形成することができる。どちらの場合も、シリカ被膜またはシェルを相対的に薄く形成する。すなわち、250nm以下の厚さとし、好ましくは約5ないし20nmの厚さとする。

【0026】適当な固形コア材料はカーボネート、例えば BaCO_3 、 SrCO_3 、および CaCO_3 である。他の材料もまた使用してもよい。他の材料としては、非晶質水酸化シリカの粘着性スキンを容易に受け入れるものの、被覆条件で低溶解性を持つもの、抽出、反応、および酸化等のさまざまな技術によってシリカシェルから容易に除去されるもの、酸化錫被膜の塗布を遮らないものである。

【0027】本発明の別の態様では、固形コア材料は非晶質シリカ、またはシリカ含有材料からなるシェルの中に封入されたままにすることができる。すなわち、除去されない。本実施形態例の適当なコア材料としては、 TiO_2 、雲母、カオリン、タルク、および BaSO_4 であり、シリカ被膜はコヒーレントであり、コア材料と結合して実質的に均一な厚さが約5ないし20ナノメートルの被覆層を形成する。利用の際、透明性はポリイミドポリマーマトリックスに求められる特徴の一つであり、またはポリイミドポリマーマトリックスをカラーリングする柔軟性が重要である。したがって、導電性粒子のコ

ア材料は屈折率が雲母のものよりも大きくする。

【0028】シリカ含有材料は、実質的に密にパックされたアンチモン含有酸化錫微結晶からなる二次元縄様構造によって被覆される。そのような微結晶からなる層は一般に約5ないし20nmの厚さである。酸化錫微結晶は、1ないし20重量%、好ましくは5ないし10重量%のアンチモンを含む。

【0029】導電性粒子は、必要量の導電性をマトリックスポリマーに付与してフィルム構造を作るような濃度でもって、ポリイミドマトリックスポリマーに分散される。10⁴～10¹²オーム/□の表面抵抗率を持つ被覆ポリイミドフィルムを得るために、該マトリックス内の導電性粒子の濃度は14ないし50重量%、好ましくは30ないし40重量%でなければならない。

【0030】フィルム表面の抵抗率もまた導電性粒子含有ポリイミドマトリックス層の厚さに部分的に依存する。層の厚さがたいへん薄ければ抵抗率は高くなり、その反対に層が厚くなれば抵抗率は低くなる。一般に、ポリイミドフィルムの厚さは、12ないし148μm、好ましくは72ないし120μmであり、10⁸ないし10¹²オーム/□の最適電気抵抗が得られる。

【0031】芳香族ポリアミド酸の有機極性溶媒溶液から芳香族ポリイミドフィルムを合成する方法は一般に知られている。本発明の静電気防止芳香族ポリイミドフィルムは基本的に既知の方法を用いて合成される。すなわち、すでに述べた導電性粒子を任意の段階で芳香族ポリアミド酸の有機極性溶媒溶液に取り込んで導電性粒子含有ポリイミド溶液を調製し、さらに該溶液を用いて本発明の静電気防止芳香族ポリイミドフィルムを合成する。

【0032】自立フィルムを、流し込成形法を用いて前記導電性粒子含有芳香族ポリアミド酸有機極性溶媒溶液から合成する。自立フィルムを275℃以上で加熱して静電気防止芳香族フィルムを形成する。

【0033】特に、導電性アンチモン含有酸化錫被覆シ*

【表1】
ゼレック導電性粒子(ＥＣＰ)＊の特性

	1610S	3005 XC
色	薄灰色	緑色
コア	シリカ・シェル	無
Sb、%	6.5	6.5
表面積、m ² /gm	30～60	15～30
粒径、D50、ミクロン	9	0.7

* イー・アイ・デュボン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニーから市販

*リカ粒子を任意の段階で芳香族ポリアミド酸からなる配合物に添加する。例えば、導電性粒子を最初に有機極性溶媒に添加して、芳香族テトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分との重合を行うようにしてもよく、あるいは有機極性溶媒でのそれらの成分の重合中に添加してもよい。さらに、導電性粒子は、重合反応後に得られた芳香族ポリアミド酸溶液に添加してもよい。

【0034】自立芳香族ポリイミドフィルムを既知のプロセスでもって導電性粒子含有芳香族ポリアミド酸の有機極性溶媒溶液から調製してもよい。例えば、分散した導電性粒子を含む芳香族ポリアミドの有機極性溶媒溶液を脱気し、T-ダイを介して金属ドラムまたはベルト等の支持体に流し込む。つぎに、ポリアミド酸溶液を温風または赤外線加熱で200℃以上、好ましくは60℃ないし160℃で加熱し、徐々に溶液から溶媒を除去し、25%ないし35%の残存有機溶媒が含まれる自立フィルムを形成する。

【0035】その後、自立フィルムを275℃ないし555℃、好ましくは300℃ないし500℃の温度で0.50ないし60分かけて加熱処理し、ポリアミド酸をポリイミドに完全に変換させる。

【0036】以下、実施例を参照しながら本発明を詳細に説明する。

【0037】なお、本明細書で使用される略語の意味は以下の通りである。

【0038】ODPA=ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物

PMFA=ピロメリット酸二無水物

ODA=4,4'-ジアミノジフェニルエーテル

DMAC=N,N-ジメチルアセトアミド

ゼレック(登録商標、Zelex) ECP=アンチモンドープ酸化錫被覆導電性粒子

【0039】

【0040】実施例において、厚さの測定はアメスゲージ(Ames Gauge)、モデル122DBを用いた。また、表面抵抗率はピニオンボイジャーメータ(Pinion Voyager

Meter)、モデルSRM110を用いて測定した。フィルムの伸び率は、ADTM-882-91に基づいて測定した。耐電圧はASTM D-149-91に基づいて

測定した。誘電率の値はASTM-D-150-92を用いて得られた。フィルム弾性率、引張強さ、および引裂抵抗はASTM-D-1004-90にもとづいて測定した。

【0041】＜実施例1＞本実施例はDMAC溶媒中のODPAとODAとの反応によって得られたポリアミド酸を熱転換して作製し、アンチモンをドーブした酸化錫で被覆したシリカ粒子（ゼレック（登録商標）EPC1610S）を19.2重量%含む芳香族ポリイミドフィルムを説明する。

【0042】0.10 moleのODPAをDMACに溶解したODA0.10 moleに2時間にわたって添加してポリアミド酸の15重量%溶液を作製した。ブルックフィールド溶液粘度は25℃で2100ポアズであった。

【0043】ゼレック（登録商標）EPC1610S粒子（3.33g）と24mLのDMACを100gのポリアミド酸溶液中で撹拌した。得られた流延ドープ(castingdope)は25℃でブルックフィールド溶液粘度485ポアズを有し、それを18時間脱気した。

【0044】流延ドープを計量してパイレックス（登録商標）ガラス板上にキャストイングロッドを用いて供給し、110℃で20分間加熱して、残DMACを25から35重量%含む「生の」または未硬化のフィルムを形成した。

【0045】「生の」フィルムを四角のステンレス鋼のフレームに留め、200℃で10分間予備硬化させ、次いで、強制エアオープン中で275℃で30分間完全に硬化させた。得られた芳香族ポリイミドフィルムは見かけ上半透明の灰色で厚さは26.3μmであった。フィルムは10⁷ オーム/□の表面抵抗率と10.9%の伸び率を有した。

【0046】＜実施例2＞本実施例はDMAC溶媒中のPMDAとODAとの反応によって得られたポリアミド酸を熱転換して作製し、アンチモンをドーブした酸化錫で被覆したシリカ粒子（ゼレック（登録商標）EPC1*

*610S)を16.8重量%含む芳香族ポリイミドフィルムを説明する。

【0047】654g（3 mole）のPMDAを7160gのDMACと30gの亜磷酸トリフェニルに溶解した600g（3 mole）のODAに添加して14.9%固体のポリアミド酸溶液を作製した。ブルックフィールド溶液粘度は25℃で1792ポアズであった。

【0048】ゼレック（登録商標）EPC1610S粒子25gを75gのDMAC中へ加えスラリー状にした。15gのスラリーを100gのポリアミド酸溶液に添加して流延ドープを作製した。得られた流延ドープは25℃でブルックフィールド溶液粘度860ポアズを有した。

【0049】パイレックス（登録商標）ガラス板上に流延したシートを108℃から112℃で20分間加熱して「生の」フィルムを作製した。次いで、「生の」フィルムを340℃で25分間加熱して最終的なポリイミドフィルムを作製した。

【0050】得られた芳香族ポリイミドフィルムは57.5μmの厚さを有し、表面抵抗率は10⁴ オーム/□、伸び率は13%であった。

【0051】＜実施例3＞実施例2に記載したように、DMAC溶媒中のPMDAとODAとの反応によって得られたポリアミド酸を熱転換して作製し、導電性のアンチモンがドーブされた酸化錫粒子を異なる量含み、コア粒子（ゼレック（登録商標）ECP3005XC）が組み込まれていない芳香族ポリイミドフィルムを作製した。このような導電性粒子は高剪断ミル中でそれらの導電性に悪影響を及ぼすことなく非常に小さな粒径に容易に分散でき、高いフィルム透明性が要求される芳香族ポリイミドフィルムに好適に利用できる。表2にフィルムの特性をまとめて示す。

【0052】

【表2】

実施例 No.	厚さ (ミクロン)	ECP3005XC (重量%)	弾性率 (Kpsi)	引張強さ (Kpsi)	伸び率 n (%)	引裂抵抗 (lbs/ml)	表面抵抗率 (オーム/□)
3A	72.8	33.2	470	18.1	56	2.75	10 ¹²
3B	77.3	35.4	471	18.0	45	2.56	10 ¹¹
3C	75.8	36.6	478	17.9	47	2.38	10 ¹¹
3D	75.0	35.1	491	18.1	52	2.30	10 ¹²
対照	74.5	0	350	30.5	98	3.15	>10 ¹²

【0053】＜実施例4＞実施例3に記載したように、DMAC溶媒中のPMDAとODAとの反応によって得られたポリアミド酸を熱転換して作製し、導電性のゼレック（登録商標）ECP3005XC粒子を含んでいる

芳香族ポリイミドフィルムを作製した。フィルムの性質を表3にまとめて示す。

【0054】

【表3】

11 実施例No.	BCP3005XC (重量%)	厚さ (ミクロン)	帯電圧 (V/mil)	誘電率 (1Khz. 25 °C)	12 表面抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)
対照	0	75	2575	3.5	$>10^{12}$
4A	23.0	75	915	10.6	10^{12}
4B	33.2	75	460	18.6	10^{12}
4C	35.1	75	460	23.5	10^{11}
4D	36.6	75	455	27.0	10^{11}

【0055】良好な電気伝導度に加え、ポリイミドフィルムは十分な絶縁耐力を維持しながら増加した誘電率を示しており、コンデンサの基板として有用であることを示した。

【0056】＜実施例5＞DMAC溶媒中のPMDAとODAとの反応で作製した20.3重量%のポリアミド酸溶液の各100gに、それぞれ、アンチモンをドーブした酸化錫で被覆されたシリカ粒子（ゼレック（登録商標）ECP1610S）を7.7g、9.6gおよび11.5gを加えた。

実施例No.	* ECP 1610S (重量%)	厚さ (ミクロン)	表面抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)
5A	29	71.3	7130
5B	34	90.5	3300
5C	38	66.5	1970

【0059】＜実施例6＞実施例3に記載したように、導電性のアンチモンをドーブした酸化錫粒子（ゼレック（登録商標）ECP3005XC）を36重量%含む75 μm 厚のPMDA-ODAポリイミドフィルムを作製した。ポリイミドフィルムを6kWの電力を用い100ft/インチでコロナ放電処理した。フィルムの表面抵抗率は 3×10^{12} オーム/□から 5.5×10^8 オーム/□に減少した。フィルムは周囲条件（23℃、50%相対湿度）に100時間保存した後の表面抵抗率が 5.4×10^8 オーム/□であることから明かなように良好な保存寿命安定性を示した。従って、導電性のアンチモンをドーブした酸化錫粒子を含むポリイミドのコロナ放電処理は予期せぬ3から4倍の電気伝導度の増加をもたらし、かつその処理の効果は周囲条件での保存後に永久的に残る。

【0060】＜実施例7＞実施例3に記載したように、導電性のアンチモンをドーブした酸化錫粒子（ゼレック（登録商標）ECP3005XC）を36重量%含む75 μm 厚のPMDA-ODAポリイミドフィルムを作製した。ポリイミドフィルムの表面抵抗率は 3×10^{12} オーム/□であった。

【0061】フィルム資料を400℃、425℃および450℃に維持された空気循環オープンに5から15分

*【0057】ポリイミドフィルムを熱転換法を用いて作製した。ポリアミド酸溶液をパイレックス（登録商標）ガラス板上に流延し、110℃から112℃に20分加熱することによって自己支持の「生の」フィルムを形成し、「生の」フィルムを300℃で30分加熱することによってポリイミドフィルムに転換した。得られたフィルムの性質を表4に示す。

【0058】

【表4】

自由に吊し、加熱して、熱処理したフィルムの表面抵抗率を測定した。結果を表5に示す。

【0062】

【表5】

処理温度 (°C)	露出時間 (分)	表面抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)
400	5	3.9×10^{12}
400	10	5.2×10^{12}
400	15	4.8×10^{12}
425	5	1.5×10^{11}
425	10	1.3×10^{11}
425	15	$1/5 \times 10^{10}$
450	5	5.9×10^{11}
450	10	9.1×10^{10}
450	15	7.8×10^{10}
対照	—	3.1×10^{12}

【0063】周囲温度で15日保存した後、熱処理したフィルムの表面抵抗率は処理しない対照フィルムの値にほぼ戻った。熱処理したフィルムのその他の性質は表6に示すように基本的には変化しなかった。

【0064】

【表6】

処理温度 (°C)	25	400	450
処理時間 (分)	—	20	10
弾性率 (Kpsi)	492	464	464
引張り強さ (Kpsi)	18.1	19.2	18.7
伸び率 (%)	47	55	42

【0065】このように、ポリイミドフィルムは優れた静電気防止特性、すなわち、400℃またはそれ以上の温度の熱処理を受けた後でさえ、その良好な耐熱性と機械的な特性を維持しながら、 10^{10} から 10^{12} の表面抵抗率を示す。

【0066】＜実施例8＞実施例2に記載したように、DMAC溶媒中のPMDAとODAとの反応によってポリイミド酸の15重量%溶液を作製した。ブルックフィールド溶液粘度は25℃で2495ポアズであった。

【0067】DMAC中のゼレック（登録商標）ECP 1610S粒子の30重量%スラリーを作製し、ポリイミド酸溶液の各100gに導入した。次いで、得られた流延ドープを異なる量の導電性の粒子を含むポリイミドフィルムに熱転換した。ポリイミドフィルムの表面抵抗率を測定した。結果を表7にまとめて示す。

【0068】

【表7】

実施例No.	ECP 1610S (重量%)	厚さ (ミクロン)	表面抵抗率 ($\Omega\cdot\text{cm}/\square$)
8A	22.1	52.5	10^5
8B	20.4	52.5	10^5
8C	18.9	50.0	10^5
8D	17.5	57.5	10^5
8E	16.4	52.5	10^5
8F	16.3	52.5	10^5
8G	15.5	50.0	10^7
8H	15.4	52.5	10^8
8I	14.7	55.0	10^{11}
8J	14.6	47.5	10^{11}